

На правах рукописи



Моисеенко Евгений Тимофеевич

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И АТОМНОЕ  
УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ В  
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Cu/Au и Pd/Fe

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Жарков Сергей Михайлович,  
кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: Михлин Юрий Леонидович,  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии и химической  
технологии Сибирского отделения Российской  
академии наук, главный научный сотрудник

Козлов Эдуард Викторович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Томский государственный архитектурно-  
строительный университет, заведующий  
кафедрой физики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт структурной  
макрокинетики и проблем материаловедения  
Российской академии наук, г. Черноголовка

Защита состоится «26» декабря 2014 года в 16<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.38, Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН и на сайте <http://kirensky.ru>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 003.055.02  
доктор физико-математических наук

Втюрин Александр Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

С развитием микроэлектроники все большее применение находят материалы на основе тонких пленок. Такие материалы используются как при создании интегральных схем, так и в других областях техники, таких, как создание устройств для преобразования солнечной энергии в электрическую, сверхпроводниковые приборы, устройства записи информации. Тенденция к миниатюризации электронных устройств накладывает определенные требования на используемые материалы, в частности, постоянство физико-химических свойств. Одним из основных факторов, приводящих к изменению свойств тонкопленочных материалов, является изменение фазового состава в результате твердофазных реакций и атомного упорядочения. Процессы твердофазных реакций, проходящие в тонких пленках и массивных материалах, имеют существенные отличия. Диффузионные процессы в тонких пленках проходят значительно быстрее, чем в массивных материалах, что обусловлено большим вкладом диффузии по границам зерен, а температура инициирования твердофазных реакций в тонких пленках может быть значительно ниже, чем в массивных материалах.

Медь и золото широко применяются для изготовления электрических контактов при производстве изделий микроэлектроники. Система Cu/Au, с одной стороны, является классической, ее изучению посвящено множество работ. Твердофазные реакции в этой системе подчиняются законам диффузии. В системе возможно формирование атомно-упорядоченных структур типа  $Cu_3AuI$  ( $L_{12}$ ) и  $CuAuI$  ( $L_{10}$ ), и, длиннопериодической атомно-упорядоченной структуры типа  $CuAuII$ . С другой стороны, исследования твердофазных реакций и атомного упорядочения в системе Cu/Au проводили, в основном, независимо друг от друга, при этом большинство исследований выполнено *ex situ* методами. Информации о структурных изменениях и возможности формирования атомно-упорядоченных структур на начальном этапе твердофазной реакции недостаточно.

В системе Fe-Pd, как и в системе Cu-Au, формируются атомно-упорядоченные структуры типа  $L_{12}$  и  $L_{10}$ . Особый интерес представляет атомно-упорядоченная фаза  $L_{10}$ -FePd, т.к. она обладает большой коэрцитивной силой и одноосной магнитной анизотропией, обусловленной тетрагональной симметрией кристаллической решетки. Анализ литературных данных показывает, что большое число работ посвящено исследованию последовательности образования фаз и, в частности, формированию фазы  $L_{10}$ -FePd, при твердофазных реакциях в тонких пленках Fe/Pd. Однако, существуют противоречия при определении последовательности образования фаз. Основная часть исследований, как и в случае Cu-Au, выполнена *ex situ* методами.

Современные методы *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов позволяют проводить исследование процессов фазообразования при твердофазных реакциях непосредственно во время

реакции, что дает возможность получить более полную информацию об этих процессах. В частности, на основании результатов исследований структурных изменений при твердофазной реакции может быть установлена последовательность формирования фаз, предложены механизмы массопереноса. В настоящей диссертационной работе представлены результаты *in situ* электронно-микроскопических и электронографических исследований структурных фазовых превращений при твердофазных реакциях и атомном упорядочении в двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au и Fe/Pd.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

Целью настоящей работы является исследование структурных фазовых превращений и атомного упорядочения, а также установление последовательности формирования фаз при твердофазных реакциях в тонкопленочных системах Cu/Au и Pd/Fe(001) методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Провести исследования структурных фазовых превращений и атомного упорядочения при твердофазных реакциях, инициированных термическим нагревом, в двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au различного состава (атомное соотношение Cu:Au $\approx$ 3:1 и Cu:Au $\approx$ 1:1). Установить последовательность формирования фаз. Оценить параметры взаимодиффузии меди и золота в процессе твердофазных реакций в двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au.

2. Исследовать процессы фазовых переходов типа порядок-беспорядок (из атомно-упорядоченного в атомно-неупорядоченное состояние и из атомно-неупорядоченного в атомно-упорядоченное состояние) в тонких пленках Cu-Au, сформированных в результате твердофазных реакций в двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au различного состава (атомное соотношение Cu:Au $\approx$ 3:1 и Cu:Au $\approx$ 1:1), установить температуры фазовых переходов.

3. Провести исследования структурных фазовых превращений и атомного упорядочения при твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом, в двухслойной тонкопленочной системе Pd/Fe(001) с атомным соотношением Pd:Fe $\approx$ 1:1. Установить последовательность формирования фаз. Исследовать процесс фазового перехода типа порядок-беспорядок ( $L1_0$ -FePd $\rightarrow$ FePd), определить температуру перехода.

### **Научная новизна**

1. Методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов проведены исследования структурных фазовых превращений и атомного упорядочения непосредственно в процессе твердофазных реакций, инициированных путем термического нагрева, в двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au и Pd/ $\alpha$ -Fe(001) толщиной  $\approx$ 50 нм. Определены температуры начала твердофазных реакций и переходов типа порядок-беспорядок.

2. Обнаружено, что на начальных этапах твердофазной реакции в двухслойных поликристаллических пленках Cu/Au формируется матрица с включенными в нее кристаллитами размером 4-6 нм, состоящими из смеси атомно-неупорядоченной фазы CuAu и атомно-упорядоченной фазы CuAuI. Матрица представляет собой нанокристаллиты твердого раствора Cu-Au с областью когерентного рассеяния  $\approx 1$  нм. Предположено, что их формирование обусловлено измельчением зерен исходных материалов за счет взаимодиффузии в процессе твердофазной реакции.

3. Установлено, что температура фазового перехода типа порядок-беспорядок в тонких пленках FePd ( $L_{10}$ -FePd $\rightarrow$ FePd) смещена на 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с равновесным значением. Предположено, что этот эффект связан с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен FePd за счет зернограничной адсорбции.

### **Научная и практическая значимость работы**

Медь и золото широко используются в микроэлектронике, наноматериалы на основе FePd представляют интерес в качестве материала для магнитной записи информации в устройствах микроэлектроники. Понимание процессов, происходящих на границе раздела в тонкопленочных системах Cu/Au и Fe/Pd, и установление точной последовательности формирования фаз при твердофазных реакциях и атомном упорядочении позволяет выявить особенности этих систем, которые могут быть использованы при проектировании устройств микроэлектроники.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Установление факта формирования нанокристаллитов твердого раствора Cu-Au с областью когерентного рассеяния  $\approx 1$  нм на начальном этапе твердофазной реакции в двухслойной тонкопленочной системе Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 1:1.

2. Последовательность образования фаз при твердофазных реакциях и атомном упорядочении в исследованных двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au.

3. Последовательность и температуры формирования фаз при твердофазной реакции и атомном упорядочении в двухслойной тонкопленочной системе Pd/ $\alpha$ -Fe(001) с атомным соотношением Fe:Pd $\approx$ 1:1.

4. Установление факта смещения температуры перехода типа порядок-беспорядок ( $L_{10}$ -FePd $\rightarrow$ FePd) в исследованных тонких пленках FePd на  $\approx 35$  °C в сторону более высоких температур по сравнению с температурой, полученной из фазовой диаграммы.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современного оборудования для получения и исследования образцов, а также проверенных экспериментальных

методов и алгоритмов обработки полученных экспериментальных данных и корректной оценкой погрешности измерений.

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований были доложены на 2 российских и 4 международных конференциях: XIV международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-14)” (Лео, 2011); XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2011) (Greece, 2011); XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012) (Черноголовка, 2012); V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism: Nanomagnetism (EASTMAG)" (Russia, 2013); XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2013) (USA, 2013); XXV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2014) (Черноголовка, 2014).

Исследования по теме выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-00993а, 14-03-00515а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашения №№ 14.В37.21.0832, 14.В37.21.1646), Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках гос. задания СФУ в части проведения НИР на 2013 г.) – в перечисленных проектах автор диссертации являлся ответственным исполнителем.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 10 работах, в том числе в 4 статьях в реферируемых журналах из списка ВАК, а также в материалах 6 российских и международных конференций.

### **Объекты исследования**

– Двухслойные тонкопленочные системы Cu/Au на подложках из стекла и свежесколотых кристаллов NaCl, полученные методом электронно-лучевого испарения в высоком вакууме.

– Двухслойные тонкопленочные системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001) на подложке NaCl(001), полученные методом термического испарения в высоком вакууме.

### **Личный вклад автора**

Двухслойные тонкопленочные системы Cu/Au, исследованные в настоящей работе, получены автором, совместно с Р.Р. Алтуниным, в лаборатории электронной микроскопии центра коллективного пользования Сибирского федерального университета. Двухслойные тонкопленочные системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001) получены д.ф.-м.н. В.С. Жигаловым в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук. Структурные исследования проведены к.ф.-м.н. С.М. Жарковым, при непосредственном участии автора, методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и энергодисперсионной спектроскопии в лаборатории электронной микроскопии центра коллективного пользования

Сибирского федерального университета. Формулировка цели и задач настоящей работы, обработка и анализ полученных результатов, а также формулировка основных выводов проведены автором, совместно с научным руководителем.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, изложенных на 128 страницах печатного текста, включая 40 рисунков, 4 таблицы и список цитируемой литературы из 126 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, отражены научная новизна диссертации и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, показан личный вклад автора.

**В первой главе** приведен обзор литературных данных по твердофазным реакциям и атомному упорядочению. Представлены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований, посвященных процессам диффузии и фазообразования при твердофазных реакциях в тонкопленочных системах Cu/Au и Fe/Pd, а также механизмам атомного упорядочения в тонких пленках и наночастицах Cu-Au и Fe-Pd.

На основании представленного обзора литературы сформулированы цель и задачи настоящей работы.

**Во второй главе** приведено описание исследованных объектов, методы их получения и исследования.

Исследованные в настоящей работе двухслойные тонкопленочные системы Cu/Au получены методом электронно-лучевого испарения с использованием высоковакуумной установки Val-Tec MED-020 последовательным напылением слоев Cu и Au на подложку. Базовый вакуум составлял  $4 \cdot 10^{-5}$  Па. Средняя скорость напыления золота составляла 0,3 нм/с, меди – 0,6 нм/с. Для напыления использовали исходные материалы высокой чистоты: золото 99,99% и медь 99,99% (ADVENT). Толщины индивидуальных слоев Cu и Au составляли 15-30 нм и были подобраны таким образом, чтобы обеспечить необходимое атомное соотношение элементов. В качестве подложек использовали покровные стекла и свежесколотые кристаллы NaCl. Температура подложки в процессе напыления равнялась комнатной. Локальный элементный состав полученных пленок контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии.

Утонение образцов ионами аргона производили с помощью установки Gatan Precision Ion Polishing System.

Двухслойные тонкопленочные системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001), исследованные в данной работе, получены методом термического испарения в высоком вакууме (базовый вакуум  $1 \cdot 10^{-4}$  Па), последовательным напылением слоев Fe и Pd на подложку. В качестве подложки использовали свежесколотые монокристаллы NaCl(001). Температура подложки при напылении Fe составляла 220-250 °С для получения эпитаксиальной пленки  $\alpha$ -Fe(001) на подложке NaCl(001). При напылении Pd температура подложки равнялась комнатной. Суммарная толщина тонкопленочной системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001) составляла 50-60 нм, толщины индивидуальных слоев подбирали таким образом, чтобы обеспечить необходимое атомное соотношение элементов (50:50 ат.%). Локальный элементный состав полученных пленок контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии.

Электронно-микроскопические и электронографические *in situ* исследования полученных образцов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca X-sight, при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов, а также энергодисперсионной спектроскопии. Нагрев и отжиг тонкопленочных образцов проводили непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (вакуум  $1 \cdot 10^{-6}$  Па) с помощью специального держателя образцов Gatan Double Tilt Heating Holder Model 652. Одновременно с нагревом производили регистрацию картин дифракции электронов и синхронное измерение температуры.

Расшифровку картин дифракции электронов проводили с использованием компьютерной программы Gatan Digital Micrograph, а также баз данных кристаллических структур: ICDD PDF 4+ 2012, Pearson's Crystal Data 2013/14. Для построения профилей интенсивностей дифракционных рефлексов, наблюдаемых на картинах дифракции электронов, использованы компьютерные программы Gatan Digital Micrograph и Fityk.

**В третьей главе** представлены результаты электронно-микроскопических и электронографических *in situ* исследований структурных фазовых превращений и атомного упорядочения при твердофазных реакциях в двухслойной тонкопленочной системе Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 3:1. Толщина слоя меди составляла  $32 \pm 2$  нм, толщиной слоя золота  $16 \pm 2$  нм. Толщины индивидуальных слоев подобраны таким образом, чтобы обеспечить атомное соотношение Cu:Au $\approx$ 3:1.

На полученных образцах проведены электронографические *in situ* исследования процессов изменения фазового состава пленок Cu/Au в процессе твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом. Нагревы пленочных образцов проведены непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа в температурном диапазоне от комнатной температуры до 600 °С, скорость нагрева составляла от 4 до 20 °С/мин, также проведены отжиги при фиксированных температурах. Картина

микродифракции электронов, полученная от системы Cu/Au в исходном состоянии показана на Рисунке 1а. Расшифровка электронограммы показала, что наблюдается полный набор рефлексов, соответствующий фазам чистых Cu (гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК), Fm-3m, параметр  $a=3,62 \text{ \AA}$ ) и Au (ГЦК, Fm-3m, параметр  $a=4,08 \text{ \AA}$ ).

Начало твердофазной реакции в двухслойной тонкопленочной системе Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 3:1 в настоящей работе было отмечено при  $180\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этой температуре появились первые слабые изменения на картинах микродифракции электронов, полученных от образца в процессе нагрева со скоростью  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Началось уширение кольцевых дифракционных рефлексов меди и золота на электронограммах, а также увеличение интенсивности областей между рефлексами. Размытие дифракционных рефлексов типа (111) и (200) меди и рефлексов типа (111) и (200) при  $240\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к тому, что индивидуальные рефлексы меди и золота при этой температуре становятся неразличимы (Рисунок 1б). Более подробные исследования процессов фазовых превращений на начальных этапах твердофазной реакции представлены в главе 4.

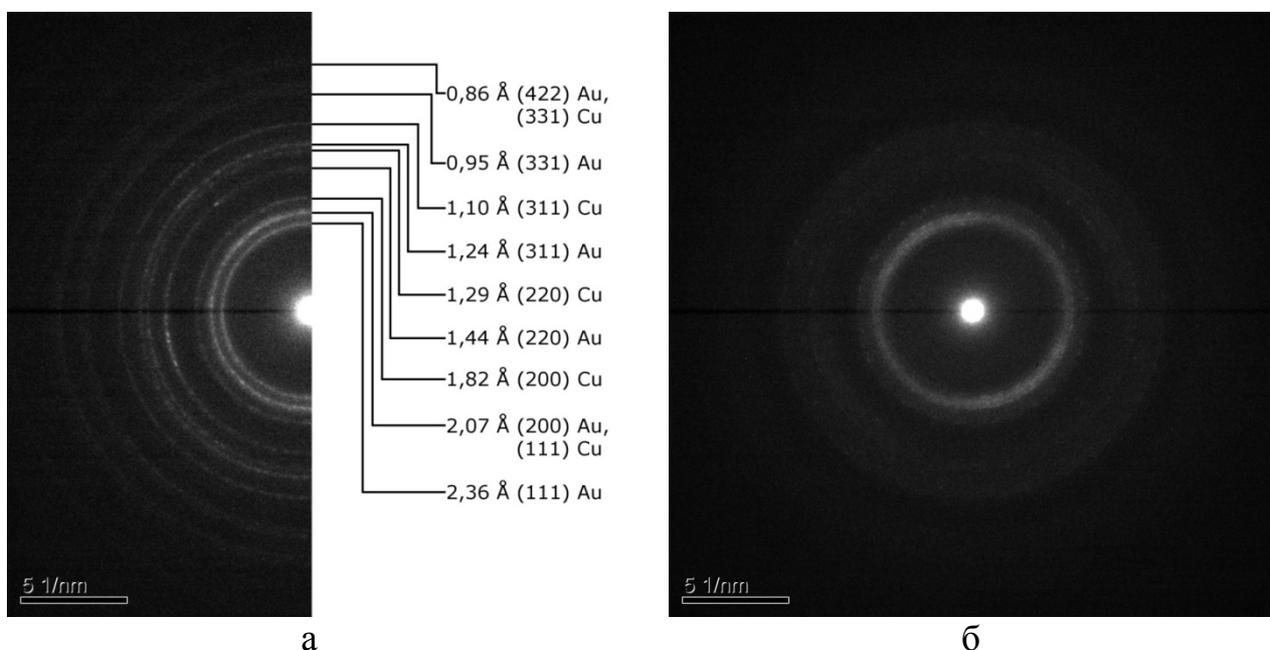


Рисунок 1. Картины микродифракции электронов, полученные от двухслойной тонкопленочной системы Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 3:1 в исходном состоянии (а) и при  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  (б)

На основании анализа изменения интенсивностей дифракционных рефлексов Cu и Au на электронограммах, полученных в процессе нагрева образцов в диапазоне температур  $180\text{-}270 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , проведены оценки коэффициента взаимодиффузии (D). Оценки проводили с использованием параболического закона роста диффузионного слоя:

$$x^2 = Dt, \quad 3.1$$

где  $x$  – толщина диффузионного слоя,  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время.

Также проведены оценки энергии активации взаимодиффузии ( $Q$ ). Оценки проводили с использованием закона Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad 3.2$$

где  $D_0$  – не зависящая от температуры постоянная,  $Q$  – энергия активации диффузии,  $R$  – молярная постоянная,  $T$  – температура

В результате проведенных оценок получены следующие значения: коэффициент взаимодиффузии  $D=(4,5\pm 0,1)*10^{-15}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>, энергия активации взаимодиффузии  $Q=1,15\pm 0,09$  эВ. Полученные в настоящей работе значения хорошо согласуются с результатами, полученными для поликристаллических двухслойных пленок с толщинами ~100 нм в других экспериментальных работах.

Начало формирования новой фазы в процессе твердофазной реакции в ходе нагрева тонкопленочной системы Cu/Au (Cu:Au≈3:1) со скоростью 4 °С/мин было отмечено при 270 °С. Расшифровка электронограмм, полученных от образца при этой температуре показала, что в результате твердофазной реакции в образце формируется атомно-неупорядоченная фаза Cu<sub>3</sub>Au (ГЦК, Fm-3m, параметр  $a=3,76\pm 0,02$  Å) и атомно-упорядоченная фаза Cu<sub>3</sub>AuI (атомно-упорядоченная структура типа L1<sub>2</sub>, Pm-3m, параметр решетки  $a=3,76\pm 0,02$  Å). В процессе нагрева вплоть до температуры 330 °С наблюдали рост фазы Cu<sub>3</sub>AuI из Cu<sub>3</sub>Au. При этом, в ходе дальнейшего нагрева вплоть до температуры 380 °С атомно-упорядоченная структура сформировалась не во всем объеме образца, что связано с недостатком времени для формирования атомно-упорядоченной структуры.

Атомно-упорядоченная структура во всем объеме пленки была сформирована путем отжига при температуре 380 °С в течение 1 часа (Рисунок 2а).

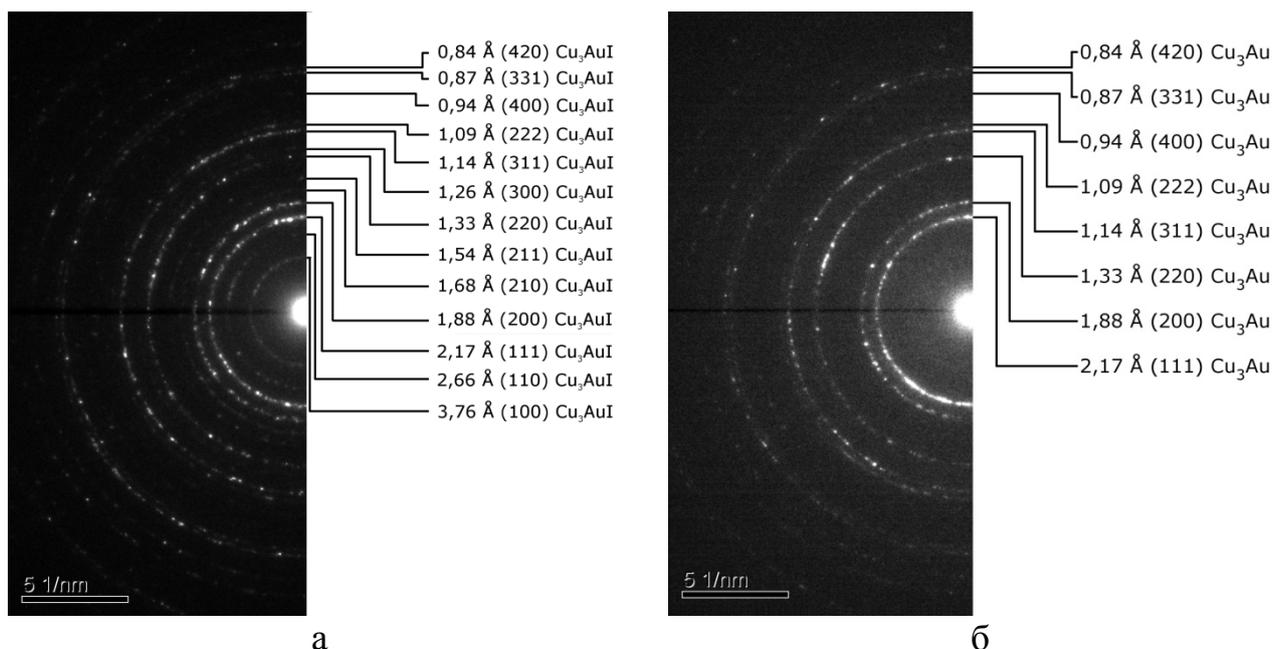


Рисунок 2. Картины микродифракции электронов, полученные от исследованной пленки после отжига при 380 °С (а) и после нагрева отожженной пленки до 405 °С (б)

С целью изучения процессов фазового перехода типа порядок-беспорядок ( $\text{Cu}_3\text{AuI} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Au}$ ), образец после отжига был нагрет от комнатной температуры до  $450^\circ\text{C}$  со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В результате анализа изменения интенсивностей рефлексов типа (110) и (100) фазы  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  установлено, что температура начала перехода составляет  $385 \pm 4^\circ\text{C}$ , что совпадает с данными, полученными из фазовой диаграммы для системы Cu-Au. При температуре  $405 \pm 4^\circ\text{C}$  сверхструктурные рефлексы на электронограмме полностью исчезают (Рисунок 2б), что говорит об окончании перехода  $\text{Cu}_3\text{AuI} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Au}$ . Известно, что фазовый переход  $\text{Cu}_3\text{AuI} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Au}$  является фазовым переходом первого рода и характеризуется диапазоном температур, в котором в равновесии существуют фазы  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , что объясняет наблюдаемую в настоящей работе продолжительность фазового перехода.

**В четвертой главе** представлены результаты электронно-микроскопических и электронографических *in situ* исследований структурных фазовых превращений при твердофазных реакциях и атомном упорядочении в двухслойной тонкопленочной системе Cu/Au с атомным соотношением  $\text{Cu}:\text{Au} \approx 1:1$ . Толщины индивидуальных слоев были подобраны таким образом, чтобы соответствовать соотношению  $\text{Cu}:\text{Au} \approx 1:1$  и составили  $20 \pm 2$  нм для меди и  $28 \pm 3$  нм для золота.

На полученных образцах проведены электронографические *in situ* исследования изменения фазового состава пленок Cu/Au в процессе нагрева. Нагрев пленочных образцов проводили непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа от комнатной температуры вплоть до  $700^\circ\text{C}$ , скорость нагрева составляла от 4 до  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ , также проведены отжиги при фиксированных температурах. Картина микродифракции электронов, полученная от исследованной системы Cu/Au в исходном состоянии, показана на Рисунке 3а. На электронограмме наблюдается полный набор рефлексов, соответствующий фазам Cu и Au.

Начало твердофазной реакции в процессе нагрева системы Cu/Au ( $\text{Cu}:\text{Au} \approx 1:1$ ) со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$  отмечено при  $180 \pm 2^\circ\text{C}$ , аналогично случаю  $\text{Cu}:\text{Au} \approx 3:1$ . При  $240 \pm 2^\circ\text{C}$  наблюдали максимальное размытие дифракционных рефлексов типа (111), (200) меди и рефлексов типа (111) и (200) золота (Рисунок 3б), также аналогично случаю  $\text{Cu}:\text{Au} \approx 3:1$ . Таким образом, показано, что регистрируемая температура начала твердофазной реакции в двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au не зависит от соотношения меди и золота в образце.

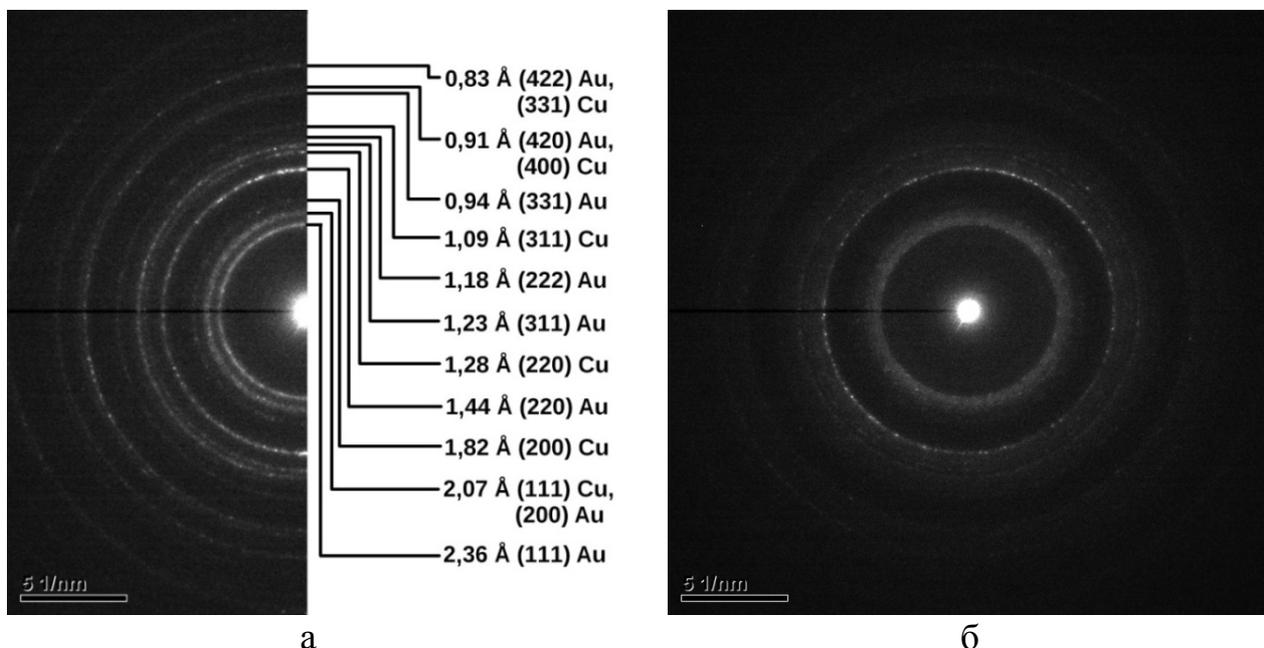


Рисунок 3. Картины микродифракции электронов, полученные от двухслойной тонкопленочной системы Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 1:1 в исходном состоянии (а) и при 240 °С (б)

На основании анализа изменения интенсивностей рефлексов Cu и Au на электронограммах, полученных в процессе нагрева двухслойной тонкопленочной системы Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 1:1 в диапазоне температур 180-285 °С, проведены оценки коэффициента взаимодиффузии ( $D$ ) и энергии активации взаимодиффузии ( $Q$ ) с использованием формул (3.1) и (3.2), соответственно. В результате проведенных оценок получены следующие значения:  $D=(3,7\pm 0,1)\cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>,  $Q=1,19\pm 0,13$  эВ. Полученные значения коэффициента взаимодиффузии и энергии активации взаимодиффузии в системе Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 1:1 близки к значениям, полученным для случая Cu:Au=3:1, и хорошо согласуются с результатами других экспериментальных работ, однако не позволяют точно установить механизм диффузии в исследованных пленках.

Для более подробного исследования начальной стадии твердофазной реакции в тонкопленочной системе Cu/Au образцы в исходном состоянии были отожжены при 240 °С в течение 1 часа, затем утонены бомбардировкой ионами аргона до толщины  $\approx$ 10 нм. Анализ электронно-микроскопического изображения высокого разрешения (Рисунок 4а), полученного от образца после отжига и утонения, показал, что образец состоит из кристаллитов размером 4-6 нм, внедренных в некоторую матрицу. На электронно-микроскопическом изображении хорошо различимы атомные плоскости с межплоскостными расстояниями  $d=2,20\pm 0,05$  Å, что соответствует межплоскостным расстояниям  $d_{111}=2,23$  Å фазы CuAuI. На электронограмме (Рисунок 4б), полученной методом нанодифракции от области  $\approx$ 5 нм, присутствуют как точечные, так и размытые кольцевые рефлексы. Анализ картины нанодифракции с учетом размера области дифракции и толщины пленки показал, что точечные рефлексы получены от наблюдаемых на электронно-микроскопическом изображении

(см. Рисунок 4а) кристаллитов размером 4-6 нм, состоящих из смеси атомно-неупорядоченной фазы CuAu и атомно-упорядоченной фазы CuAuI. При этом в данных кристаллитах содержится  $\approx 50$  ат.% меди и  $\approx 50$  ат.% золота. Размытые кольцевые рефлексы получены от матрицы, заполняющей пространство между кристаллитами, имеющими размер 4-6 нм. В результате анализа распределения интенсивности по кольцевым рефлексам на картине нанодифракции электронов, электронно-микроскопического изображения высокого разрешения, а также результатов элементного анализа, сделан вывод о том, что матрица представляет собой нанокристаллиты твердого раствора Cu-Au с областью когерентного рассеяния  $\approx 1$  нм.

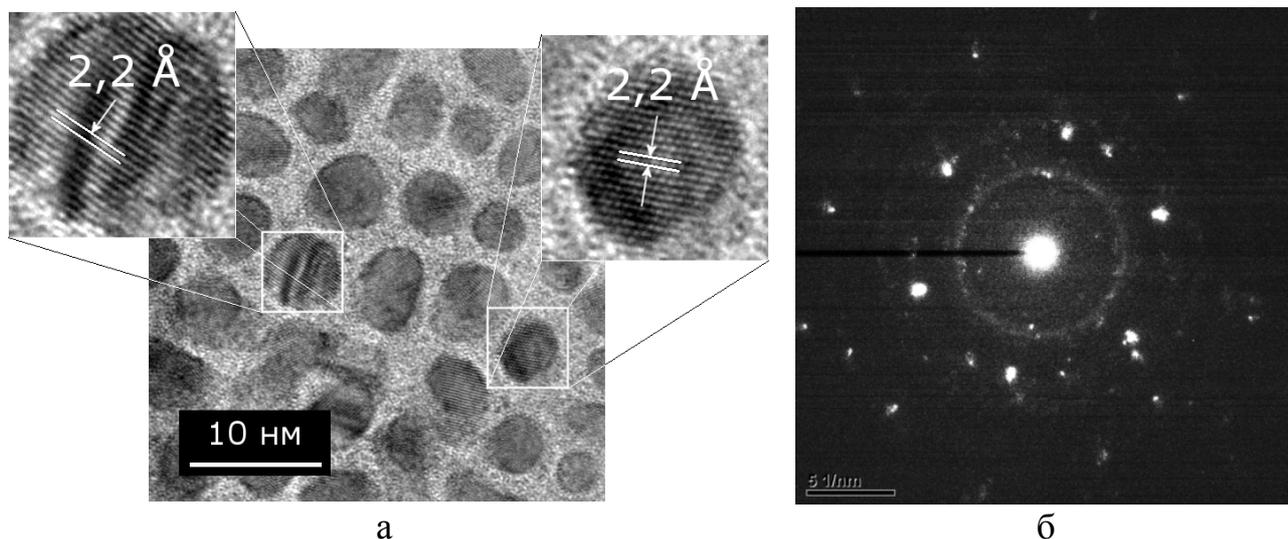


Рисунок 4. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (а) и картина нанодифракции электронов (б), полученные от исследованной пленки после отжига при  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  и утонения до толщины  $\approx 10$  нм

На основании анализа картин микродифракции, полученных от пленки после отжига при  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  до утонения, есть основания предполагать, что морфология во всем объеме пленки аналогична утоненному слою  $\approx 10$  нм (см. Рисунок 4). При этом среднее содержание элементов в матрице, заполняющей пространство между кристаллитами, интегрально составляет  $\approx 50$  ат.% меди и  $\approx 50$  ат.% золота, однако существует некоторое распределение концентрации меди и золота по толщине пленки.

На основании полученных результатов может быть предложена следующая последовательность образования фаз при твердофазной реакции в исследованных двухслойных тонкопленочных системах Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au  $\approx 1:1$ . Вначале взаимодиффузия по границам зерен обеспечивает перенос атомов меди в слой золота и атомов золота в слой меди. Затем начинается объемная диффузия меди в зерна золота и золота в зерна меди, приводящая в результате к измельчению зерен исходных материалов. В результате взаимодиффузии и измельчения зерен в пленке формируются нанокристаллиты исходного материала с областью когерентного рассеяния  $\approx 1$  нм с внедренными в них атомами диффузанта. Наблюдаемое в процессе нагрева двухслойных пленок Cu/Au размытие рефлексов меди и золота на

картинах микродифракции объясняется, с одной стороны, уширением рефлексов за счет измельчения кристаллитов исходных материалов, с другой стороны – изменением параметров решеток исходных материалов в результате внедрения в них атомов диффузанта. По мере измельчения кристаллитов исходных элементов возрастает роль диффузии по границам зерен. Дальнейшая взаимодиффузия приводит к зарождению и росту зерен твердого раствора меди и золота с одновременным выравниванием концентрации и последующим атомным упорядочением в зернах. Таким образом, можно говорить о том, что на начальных этапах твердофазной реакции массоперенос происходит по смешанному механизму, включающему как зернограничную, так и объемную диффузию. Зернограничная диффузия преобладает уже на начальных этапах взаимодиффузии, при этом по мере измельчения зерен исходных материалов вклад объемной диффузии уменьшается.

В случае двухслойной тонкопленочной системы Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 3:1, с учетом того, что температуры начала реакции и максимального размытия рефлексов золота и меди на электронограммах, а также параметры взаимодиффузии совпадают с таковыми для Cu:Au $\approx$ 1:1, можно предположить, что твердофазная реакция происходит аналогичным образом.

Появление рефлексов новой фазы, отличных от рефлексов меди и золота, в процессе нагрева двухслойной тонкопленочной системы Cu/Au (Cu:Au $\approx$ 1:1) со скоростью 4 °C/мин было отмечено при 245 °C, причем анализ полученных электронограмм с учетом относительных интенсивностей наблюдаемых рефлексов показал, что в образце одновременно формируется атомно-неупорядоченная фаза CuAu (ГЦК решетка, параметр  $a=3,87\pm 0,02$  Å) и атомно-упорядоченная фаза CuAuI (атомно-упорядоченная структура типа L1<sub>0</sub>, параметры  $a=b=3,98\pm 0,02$  Å,  $c=3,68\pm 0,02$  Å). В процессе дальнейшего нагрева (> 245 °C) тонкопленочной системы Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 1:1 вплоть до температуры 350 °C отмечено увеличение интенсивности сверхструктурных рефлексов относительно интенсивности рефлексов ГЦК решетки, что говорит о росте атомно-упорядоченной фазы CuAuI из атомно-неупорядоченной фазы CuAu. Анализ интенсивностей дифракционных рефлексов на электронограмме, полученной от образца при температуре 350 °C (Рисунок 5а) показал, что при нагреве до 350 °C во всем объеме исследованной пленки Cu-Au сформировалась атомно-упорядоченная фаза CuAuI.

При температуре 390 $\pm$ 4 °C было зафиксировано начало перехода типа порядок-беспорядок (CuAuI $\rightarrow$ CuAu). Регистрируемая температура окончания перехода составляет 420 $\pm$ 4 °C. Наблюдаемая в настоящей работе температура начала перехода порядок-беспорядок в пределах погрешности соответствует верхней границе температурного диапазона существования фазы атомно-упорядоченной фазы CuAuI.

Следует отметить, что интенсивности дифракционных рефлексов на электронограммах, полученных от пленок Cu-Au при нагреве до 420 °C и выше ( $\geq 700$  °C) показывают распределение интенсивностей, нехарактерное для ГЦК решетки. В частности, максимальной интенсивностью обладают рефлексы типа

(220) (Рисунок 5б), в то время как в случае ГЦК решетки максимальной интенсивностью должны обладать рефлексы типа (111). На электронограммах, полученных при наклоне образца на угол 20-30° с помощью гониометра, интенсивности основных рефлексов становятся близкими к характерным для стандартной ГЦК структуры. На основании этого сделан вывод о преимущественной ориентации кристаллитов при формировании атомно-неупорядоченной фазы CuAu в процессе нагрева пленок Cu-Au до 420 °С и выше. Кристаллиты ориентированы плоскостью типа (111) параллельно плоскости пленки и разориентированы между собой.

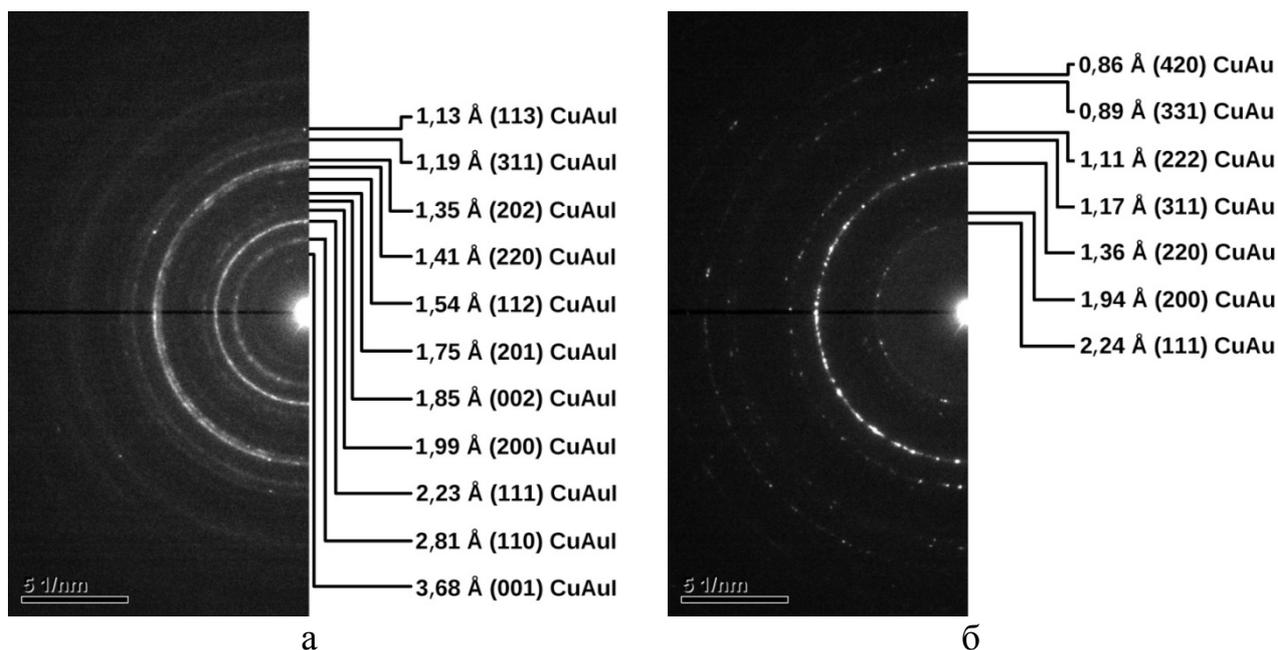


Рисунок 5. Картины микродифракции электронов, полученные от двухслойной пленки Cu/Au при нагреве до 350 °С (а) и после отжига при нагреве до 420 °С (б)

В процессе нагрева в температурном диапазоне 385-410 °С в настоящем исследовании не было отмечено формирование фазы CuAuII. Наиболее вероятно, что это произошло из-за недостатка времени.

Проведены исследования процессов фазового перехода порядок-беспорядок (CuAu→CuAuI+CuAuII) в ходе ступенчатых отжигов образца из атомно-неупорядоченного состояния с понижением температуры в диапазоне 420-370 °С с шагом 10 °С в течение 20 минут. В ходе отжига при 400 °С отмечено начало формирования атомно-упорядоченных сверхструктур CuAuI и CuAuII, дальнейшие отжижки привели к росту атомно-упорядоченной сверхструктуры. На Рисунке 6а представлено электронно-микроскопическое изображение, полученное от пленки Cu-Au после серии отжигов. Было отмечено увеличение размера кристаллитов Cu-Au с 10-20 нм в исходном состоянии до 70-100 нм после проведения серии отжигов в диапазоне 420-370 °С. Расшифровка электронограммы (Рисунок 6б), полученной от образца после окончания серии отжигов, показала, что в образце присутствует смесь атомно-упорядоченных фаз CuAuI и CuAuII. Наличие в образце

длиннопериодической атомно-упорядоченной фазы CuAuII подтверждается характерной для этой фазы структурой, наблюдающейся на электронно-микроскопическом изображении (Рисунок бв), а также наличием на электронограмме, полученной от отдельного кристаллита (Рисунок бг), рефлексов, соответствующих длинному периоду фазы CuAuII ( $20 \text{ \AA}$ ) и сателлитных рефлексов, характерных для этой фазы.

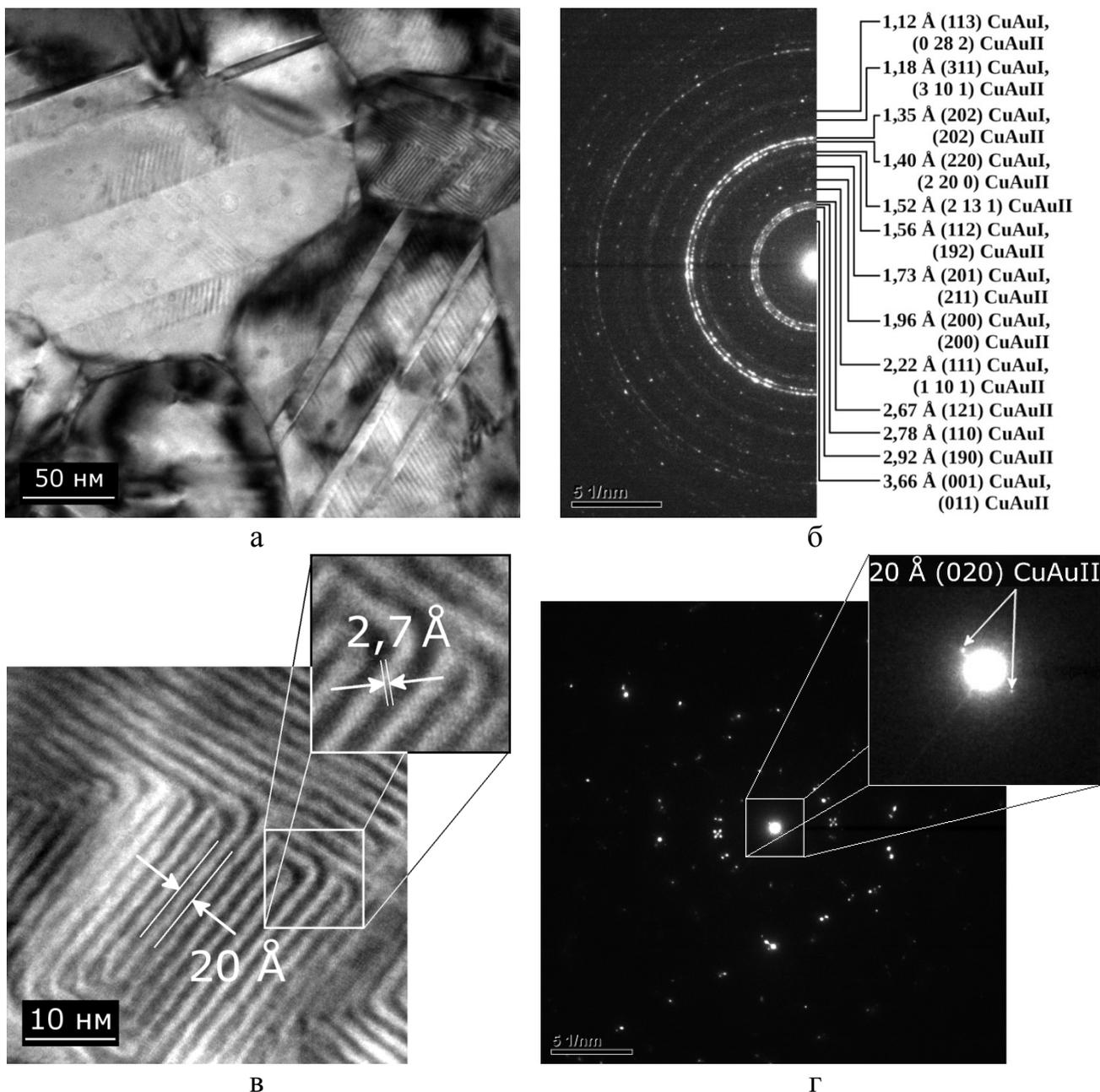


Рисунок 6. Электронно-микроскопическое изображение (а), картина микродифракции электронов от области  $\approx 1,33 \text{ мкм}$  (б), электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (в) и картина микродифракции (г), полученная от области  $\approx 0,15 \text{ мкм}$

Тот факт, что после серии отжигов в образце формируется смесь атомно-упорядоченных фаз CuAuI и CuAuII можно объяснить недостаточной для

формирования индивидуальной фазы CuAuII длительностью отжига в температурном диапазоне существования этой фазы.

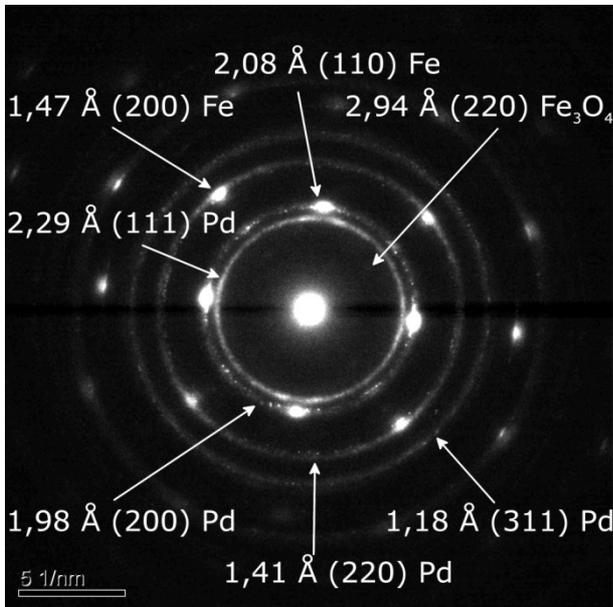
**В пятой главе** представлены результаты электронно-микроскопических и электронографических *in situ* исследований структурных фазовых изменений при твердофазных реакциях и атомном упорядочении в двухслойной тонкопленочной системе Pd/ $\alpha$ -Fe(001) с суммарной толщиной 50-60 нм и атомным соотношением Fe:Pd $\approx$ 1:1. Толщины индивидуальных слоев железа и палладия подбирали таким образом, чтобы соответствовать соотношению атомов Fe:Pd $\approx$ 1:1.

На полученных образцах проведены электронно-микроскопические и электронографические *in situ* исследования изменения фазового состава пленок Fe/Pd при нагреве. Нагрев пленочных образцов проводили от комнатной температуры вплоть до 700 °С, со скоростью 4-8 °С/мин, также проведены отжиги при фиксированных температурах.

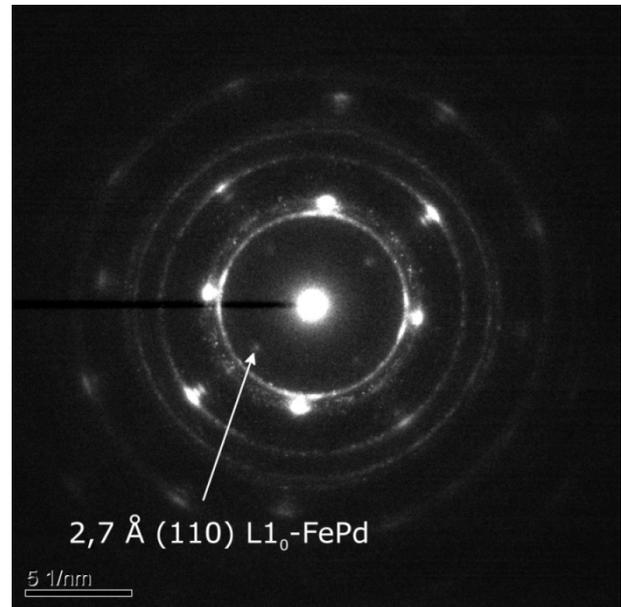
Анализ электронограммы (Рисунок 7а), полученной от образца в исходном состоянии, а также элементный анализ образца показали, что в пленке присутствуют следующие фазы:  $\alpha$ -Fe; Pd; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (эффективная толщина оксидного слоя составляет  $\approx$ 1-2 нм). Монокристаллическая фаза  $\alpha$ -Fe представляет собой когерентно-ориентированные кристаллиты с ориентацией (001). Поликристаллические рефлексы соответствуют фазе Pd, при этом на дифракционных кольцах наблюдается текстура, свидетельствующая о наличии в пленке небольшой части Pd с предпочтительной ориентировкой кристаллитов, соответствующей ориентационному соотношению  $\alpha$ -Fe(001)[110] || Pd(001)[100].

Формирование фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> связано с поверхностным окислением внешнего стороны слоя Fe в процессе отделения в воде пленки от подложки NaCl. Анализ изменения интенсивностей дифракционных рефлексов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на электронограммах, полученных в ходе нагрева двухслойной тонкопленочной системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001) 8 °С/мин показал, что при температуре 305 $\pm$ 3 °С наблюдается начало роста фазы оксида железа. Предположено, что с увеличением температуры выше 305 $\pm$ 3 °С происходит коалесценция зародышей фазы оксида железа, приводящая к увеличению среднего размера частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что косвенно подтверждается увеличением интенсивности дифракционных рефлексов на картинах дифракции электронов. При увеличении температуры до 550 $\pm$ 6 °С происходит термическое разложение Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и удаление адсорбированного кислорода с поверхности пленки железа.

При температуре 400 $\pm$ 4 °С в ходе нагрева со скоростью 8 °С/мин двухслойной тонкопленочной системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001) наблюдали начало формирования твердого раствора Pd-Fe в результате твердофазной реакции. При температуре 480 $\pm$ 5 °С отмечено, что  $\alpha$ -Fe и Pd полностью прореагировали, образовав неупорядоченный твердый раствор Fe-Pd. Также при 480 $\pm$ 5 °С наблюдали начало формирования атомно-упорядоченной фазы L1<sub>0</sub>-FePd (Рисунок 7б). Рост фазы происходил с ориентационным соотношением L1<sub>0</sub>-FePd(001)[110] ||  $\alpha$ -Fe(001)[100].



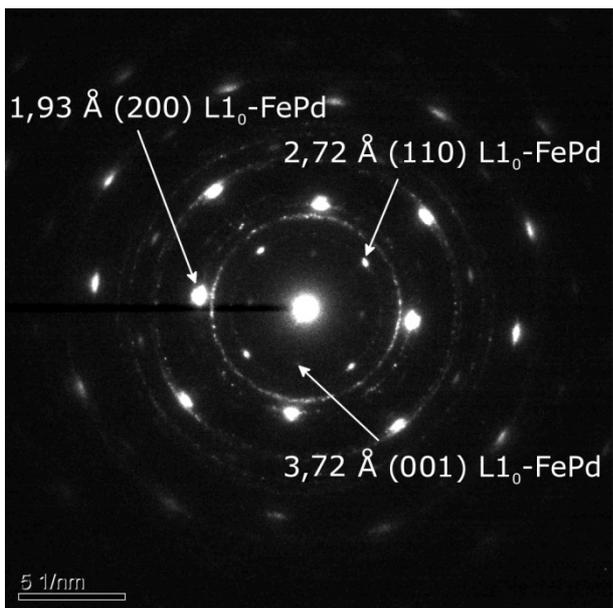
а



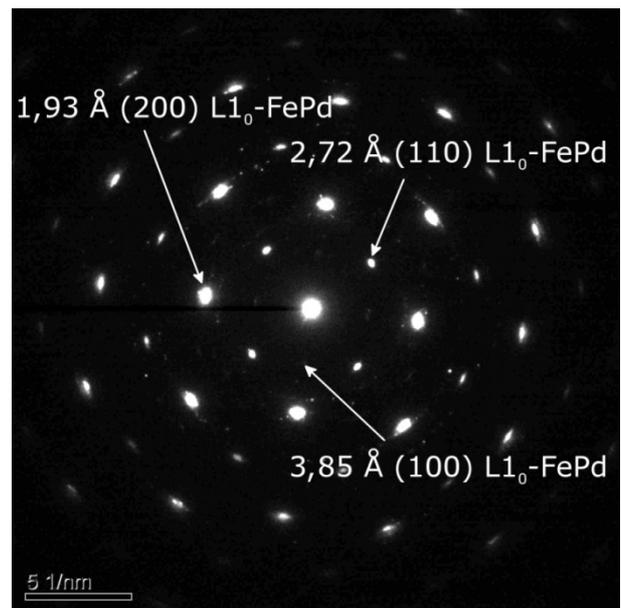
б

Рисунок 7. Картины микродифракции электронов, полученные от двухслойной тонкопленочной системы Pd/ $\alpha$ -Fe(001) в исходном состоянии (а) и при 480 °C (б)

В ходе дальнейшего нагрева до температуры 640 °C (Рисунок 8а) и выше было отмечено увеличение интенсивности рефлексов L1<sub>0</sub>-FePd, что говорит о росте атомно-упорядоченной фазы. Последующий отжиг при температуре 700 °C в течение 1 часа привел к дальнейшему росту атомно-упорядоченной монокристаллической фазы L1<sub>0</sub>-FePd (Рисунок 8б).



а



б

Рисунок 8. Картины микродифракции электронов, полученные от исследованной пленки при 640 °C (а) и после отжига при 700 °C (б)

В результате исследований процесса перехода типа порядок-беспорядок ( $L1_0\text{-FePd} \rightarrow \text{FePd}$ ), проведенных в ходе нагрева пленок  $L1_0\text{-FePd}$  от комнатной температуры до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , установлено, что переход  $L1_0\text{-FePd} \rightarrow \text{FePd}$  начинается при  $725 \pm 7\text{ }^\circ\text{C}$ . При  $740 \pm 7\text{ }^\circ\text{C}$  атомно-упорядоченная фаза  $L1_0\text{-FePd}$  полностью переходит в атомно-неупорядоченную фазу  $\text{FePd}$ . Наблюдаемая температура фазового перехода типа порядок-беспорядок смещена на  $35\text{ }^\circ\text{C}$  в сторону более высоких температур по сравнению со значением, полученным из фазовой диаграммы для данной концентрации железа и палладия. Предполагается, что наблюдаемый эффект связан с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен  $\text{Fe-Pd}$  за счет зернограничной адсорбции.

**В заключении** обобщены результаты работы и представлены основные выводы:

1. Установлено, что регистрируемая температура начала твердофазных реакций, инициированных термическим нагревом, в двухслойных тонкопленочных системах  $\text{Cu}/\text{Au}$  ( $\text{Cu}:\text{Au} \approx 3:1$ ,  $\text{Cu}:\text{Au} \approx 1:1$ ) составляет  $180 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  и не зависит от соотношения меди и золота в образце, а также от скорости нагрева в диапазоне  $4\text{-}8\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Проведены оценки значений коэффициента взаимодиффузии меди и золота  $D$  и энергии активации взаимодиффузии меди и золота  $Q$  в процессе твердофазных реакций в исследованных системах  $\text{Cu}/\text{Au}$ . Проведены исследования фазовых переходов типа порядок-беспорядок в процессе нагрева исследованных систем, установлены температуры переходов.

2. В результате анализа электронно-микроскопических изображений высокого разрешения и картин нанодифракции электронов, полученных от двухслойной тонкопленочной системы  $\text{Cu}/\text{Au}$  с атомным соотношением  $\text{Cu}:\text{Au} \approx 1:1$  установлено, что на начальных этапах твердофазной реакции за счет взаимодиффузии в образце формируется матрица с включенными в нее кристаллитами размером  $4\text{-}6\text{ нм}$ , состоящими из атомно-неупорядоченной фазы  $\text{CuAu}$  и атомно-упорядоченной фазы  $\text{CuAuI}$ . Матрица представляет собой нанокристаллиты твердого раствора  $\text{Cu-Au}$  с областью когерентного рассеяния  $\approx 1\text{ нм}$ . Предполагается, что их формирование обусловлено измельчением зерен исходных материалов за счет взаимодиффузии в процессе твердофазной реакции.

3. Предложена последовательность образования фаз при твердофазных реакциях в исследованных двухслойных тонкопленочных системах  $\text{Cu}/\text{Au}$ . Предполагается, что массоперенос происходит по смешанному механизму, включающему как зернограничную, так и объемную диффузию, при этом роль зернограничной диффузии возрастает в процессе твердофазной реакции.

4. Исследованы структурные фазовые превращения и атомное упорядочение при твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом со скоростью 4-8 °С/мин, в двухслойной тонкопленочной системе Pd/ $\alpha$ -Fe(001) с атомным соотношением Pd:Fe $\approx$ 1:1. Установлена последовательность формирования фаз. Регистрируемая температура начала твердофазной реакции составляет 400 $\pm$ 4 °С. В результате твердофазной реакции формируется атомно-неупорядоченная фаза FePd. При температуре 480 $\pm$ 5 °С зарегистрировано начало формирования атомно-упорядоченной монокристаллической фазы L1<sub>0</sub>-FePd из атомно-неупорядоченной фазы FePd. Установлено, что рост фазы происходит с ориентационным соотношением L1<sub>0</sub>-FePd(001)[110] ||  $\alpha$ -Fe(001)[100].

5. В результате электронографических *in situ* исследований перехода типа порядок-беспорядок (L1<sub>0</sub>-FePd $\rightarrow$ FePd) в процессе термического нагрева со скоростью 8 °С/мин установлено, что температура начала перехода составляет 725 $\pm$ 7 °С. При температуре 740 $\pm$ 7 °С атомно-упорядоченная фаза L1<sub>0</sub>-FePd переходит в атомно-неупорядоченную фазу FePd во всем объеме пленки. Наблюдаемая температура фазового перехода порядок-беспорядок смещена на 35 °С в сторону более высоких температур по сравнению с фазовой диаграммой. Предполагается, что наблюдаемый эффект связан с повышенной концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен FePd за счет зернограничной адсорбции.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Моисеенко, Е. Т. Твердофазный синтез и атомное упорядочение в тонкопленочной системе Cu/Au (атомное соотношение Cu:Au=3:1) / Е. Т. Моисеенко, Р. Р. Алтунин, С. М. Жарков // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1283-1286.

2. Жарков, С. М. *In situ* исследования твердофазных реакций и атомного упорядочения в двухслойных нанопленках Cu/Au методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов / С. М. Жарков, Е. Т. Моисеенко, Р. Р. Алтунин, Г. М. Зеер // Журнал Сибирского федерального университета. Серия "Химия". – 2013. – Т.6. – № 3. – С. 230-240.

3. Жарков, С. М. Исследование процессов твердофазных реакций и переходов порядок-беспорядок в тонких пленках Pd/ $\alpha$ -Fe(001) / С. М. Жарков, Е. Т. Моисеенко, Р. Р. Алтунин, Н. С. Николаева, В. С. Жигалов, В. Г. Мягков // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – Вып. 7. – С. 472-477.

4. Zharkov, S. M. Solid-state reactions in Fe/Si multilayer nanofilms / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko, G. M. Zeer, S. N. Varnakov,

S. G. Ovchinnikov // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 215. – P. 144-149.

5. Zharkov S. M. *In situ* transmission electron microscopy investigations of solid-state synthesis in thin films / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, Yu. G. Semenova, E. T. Moiseenko, S. N. Varnakov // The book of abstracts of XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2011). – Greece, Attica. – 2011. – P.78-79.

6. Моисеенко, Е. Т. Твердофазные реакции и атомное упорядочение в тонких пленках Cu/Au / Е. Т. Моисеенко, Р. Р. Алтунин, С. М. Жарков // Труды 14-го международного симпозиума “Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-14)”. - Ростов-на-Дону, Лоо. – 2011. – Т. 2. – С. 50-51.

7. Жарков, С. М. *In situ* электронно-микроскопические и электронографические исследования процессов твердофазных реакций в тонких плёнках / С. М. Жарков, Р. Р. Алтунин, Е. Т. Моисеенко, С. Н. Варнаков // Тезисы докладов XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012). – Черногловка. – 2012. – С. 144.

8. Zharkov, S. M. *In situ* transmission electron microscopy investigation of solid-state reactions in Fe/Si multilayer nanofilms / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko, S. M. Varnakov, S. G. Ovchinnikov // The book of abstracts of V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism (EASTMAG-2013). – Russky Island, Vladivostok. – 2013. – P.41.

9. Zharkov, S. M. *In situ* transmission electron microscopy and electron diffraction investigations of solid-state reactions in thin-film nanosystems / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko, S. M. Varnakov // The book of abstracts of XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2013). – USA, South Padre Island. – 2013. – P. 203-204.

10. Жарков, С. М. Твердофазные реакции в многослойных плёнках Fe/Si / С. М. Жарков, Р. Р. Алтунин, Е. Т. Моисеенко, С. Н. Варнаков // Тезисы докладов XXV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2014). – Черногловка. – 2014. – С. 174.